

MANUFACTURE OF SOLID-STATE ELECTROLYTIC CAPACITOR

Patent Number: JP1021913
Publication date: 1989-01-25
Inventor(s): KANEKO ATSUKO; others: 01
Applicant(s): NIPPON CHEMICON CORP
Requested Patent: ☐ JP1021913
Application Number: JP19870177748 19870716
Priority Number(s):
IPC Classification: H01G9/02; H01G9/24
EC Classification:
Equivalents: JP1871195C, JP5083167B

Abstract

PURPOSE: To obtain a capacitor characterized by excellent electric characteristics and heat resistance and excellent life characteristic, by forming a solid state electrolyte layer comprising conductive macromolecular compound by vapor phase polymerization, forming a second solid-state electrolyte layer comprising conductive macromolecular compound by electrolytic polymerization, and forming the electrolyte layers characterized by excellent adhesion and fine texture without deterioration in characteristics.

CONSTITUTION: A solid-state electrolytic capacitor, in which conductive macromolecular compound is a solid-state electrolyte, is manufactured. At this time, a solid-state electrolyte layer comprising first conductive macromolecular compound, which is formed by vapor-phase polymerization, is formed on an anode substrate, on which a dielectric oxide film compound is formed. Then, a second solid-state electrolyte layer comprising conductive macromolecular compound, which is formed by electrolytic polymerization, is formed. For example, many holes are provided in a surface and anodic oxidation is performed in an anode substrate comprising an aluminum foil. The substrate is immersed in aqueous solution including tetrabutylammonium p-toluenesulfonate and ammonium persulfate. Then the substrate is inputted in a tightly sealed container, in which pyrrole is inputted beforehand. Vapor-phase polymerization is performed at 20 deg.C. Electrolytic polymerization is performed in solution of triethylamine borodisulfate and acetonitrile of pyrrole.

Data supplied from the esp@cenet database - 12

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-21913

(43) 公開日 平成10年(1998) 1月23日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
H01M 4/58			H01M 4/58	
	4/02		4/02	D
	10/40		10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数3 OL (全5頁)

(21) 出願番号	特願平8-176214	(71) 出願人	000005108 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地
(22) 出願日	平成8年(1996) 7月5日	(72) 発明者	井川 享子 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内
		(72) 発明者	小松 暁 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内
		(72) 発明者	鶴岡 重雄 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内
		(74) 代理人	弁理士 小川 勝男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 可逆的に複数回の充放電が可能な電池

(57) 【要約】

【課題】 負極の体積エネルギー密度を向上し、コンパクトな電池を提供する。

【解決手段】 負極活物質にカーボンの周りに特定の酸化物を被覆したものを使用する。

【効果】 電池のコンパクト化を図れる。

(2)

特開平10-21913

【特許請求の範囲】

【請求項1】負極、正極、リチウム塩を含む非水電解質からなる可逆的に複数回の充放電が可能な電池に関し、該負極における負極活物質に、リチウムを挿入、放出するカーボンを主体とする材料の周りにLi, Ge, Sn, Pb, Sb, Bi, B, Al, Si, Inから選ばれた少なくとも1種を含む酸化物を被覆したものを使用することを特徴とする負極およびそれを用いた電池。

【請求項2】該酸化物が非晶質であることを特徴とする請求項1に記載の負極およびそれを用いた電池。

【請求項3】請求項1あるいは2に記載の負極あるいは電池を用いた電池使用システム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は可逆的に複数回の充放電が可能な電池に係り、特に非水電解質を用いた二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、二次電池はパソコンや携帯電話などの電源として、あるいは電気自動車や電力貯蔵用の電源として、なくてはならない重要な構成要素の一つとなっている。

【0003】携帯型コンピュータ（ペンコンピュータと呼ばれるものも含む）や携帯情報端末（Personal Digital Assistant、あるいはPersonal Intelligent Communicator、あるいはハンドヘルド・コミュニケーター）といった移動体通信（モバイル・コンピューティング）が必要とされる要求として、小型化、軽量化が挙げられる。しかし、液晶表示パネルのバックライトや描画制御によって消費される電力が高いことや、二次電池の容量が現状ではまだ不十分であることなどの点から、システムのコンパクト化が難しい状況にある。

【0004】さらに、地球環境問題の高まりとともに排ガスや騒音を出さない電気自動車が関心を集めている。しかし、車体に対して電池の占める体積が極めて大きいことや、電池の総重量が著しく重いなどから、車内のスペースが狭い、車体の安定性が悪い、加速性が悪いなどの問題点が生じている。これらもまた、二次電池のエネルギー密度が低いことが原因となっている。

【0005】二次電池を用いたシステムの小型化を実現させるには、二次電池のエネルギー密度を現在よりもさらに増加させる必要がある。非水電解質を用いた二次電池用負極材料としては、リチウム金属やナトリウム金属、これらを用いた合金が代表的であるが、充放電の間にリチウム金属やナトリウム金属が樹枝状に析出し、内部短絡を起こしたり、発火したりする欠点を有する。これに対し、リチウム金属やナトリウム金属が樹枝状に析出しないことから安全性の面で有利である、リチウムを可逆的に挿入放出できる炭素を主体とする材料が実用化されている。この材料の欠点は、真密度が低いために体

積当りのエネルギー密度が低いことにある。高エネルギー密度化を図るためには、炭素材料の持っている体積当りのエネルギー密度を向上させる必要がある。例えば、リチウム二次電池用負極においてカーボン層の表面にリチウム合金からなる多孔性の層を形成する（特開平7-326342号）、リチウム系金属層とカーボン層との積層構造を有する粒状物を用いる（特開平7-326345号）、黒鉛とリチウム含有金属酸化物からなる混合体を用いる（特開平8-7886号）などがある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】非水電解質を用いた二次電池のエネルギー密度を現在よりもさらに増加させるためには、二次電池用負極材料の体積エネルギー密度の向上が必要である。カーボン層の表面に体積当りのエネルギー密度の高いリチウム合金からなる層を形成することにより、エネルギー密度の向上が期待できる。しかし、リチウム合金は樹枝状析出物を形成しやすいため、安全性の面での問題が残る。リチウム系金属層とカーボン層との積層構造を有する粒状物を用いる場合にも同様である。また、黒鉛とリチウム含有金属酸化物からなる混合体を用いる場合にも体積当りのエネルギー密度の高いリチウム含有金属酸化物が存在することにより、エネルギー密度は増加する。しかし、黒鉛とリチウム含有金属酸化物とでは充電作動電位、すなわちリチウム挿入電位が異なるため、黒鉛とリチウム含有金属酸化物が均一に混合されていないと、リチウムが局所的に金属として析出し、短絡や発火等の事故を起こしやすい。

【0007】このように、二次電池用負極材料の体積エネルギー密度の向上を図るのに有効な方法はあまり見出されていない。

【0008】本発明は体積当りのエネルギー密度が従来のものより向上し、かつ短絡や発火のない安全性の高い二次電池用負極材料を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明の電池および負極は、負極活物質として、リチウムを挿入、放出するカーボンを主体とする材料の周りにLi, Ge, Sn, Pb, Sb, Bi, B, Al, Si, Inから選ばれた少なくとも1種を含む酸化物を被覆したものを使用することを特徴とする。リチウムを挿入、放出するカーボンを主体とする材料としては、天然黒鉛（燐状黒鉛、鱗片状黒鉛、土状黒鉛など）、人造黒鉛、石油系ピッチコークス、石炭ピッチコークス、中空状炭素分子（フラーレン）、中空状炭素繊維（ナノチューブ）、非晶質カーボン等がある。これらのカーボンに銀、錫、銅、亜鉛、鉛等の金属を担持あるいはめっきしたものを使用しても良い。これらのカーボンの表面にLi, Ge, Sn, Pb, Sb, Bi, B, Al, Si, Inから選ばれた少なくとも1種以上を含む酸化物を被覆する。被覆する方法としては、酸化物のターゲットを用いてカーボン表面

(3)

特開平10-21913

にスパッタ等で酸化物を被覆させるドライプロセスによる方法、金属を電解めっき、あるいは無電解めっきした後、酸化雰囲気中で熱処理して表面に酸化物皮膜を被覆させる方法、カーボンの表面に微粒子の酸化物を混合させながら機械的に融合させることによりカーボン表面に酸化物層を形成させる方法などがある。被覆の形状としては、膜状にカーボン表面を被覆しても、粒状にカーボン表面に複数の粒子が付着してもよい。被覆する量をカーボンに対する酸化物の重量比で表すと、好ましくは80/20から20/80の範囲であり、さらに好ましくは60/40から40/60の範囲であり、最も好ましくは45/55から55/45の範囲である。この範囲とは、カーボンの放電容量特性と酸化物の放電容量特性とがほぼ同等となる領域を選択するのが良い。例えば、カーボンに放電容量が200mAh/gのものを使用し、酸化物に放電容量が800mAh/gのものを使用した場合には、カーボンに対する酸化物の重量比を20/80とする。これによりカーボンの放電容量特性と酸化物の放電容量特性とがほぼ同等となる。カーボンと酸化物の容量をほぼ同等の容量にすることにより、一方の材料だけが極端に使用されるということがないので、デンドライトが生成しにくく、短絡や発火等の危険のない複合型の負極材料が得られる。両者の混合によって重量当たりのエネルギー密度および体積当たりのエネルギー密度が大きく低下することのないように、また、一方の材料だけが極端に使われることによって起こる電流集中がないように、両者の放電容量が同等となる領域で使用する。また、カーボン表面に被覆することによって酸化物を混合させているため、通常の混合方法に比べて均一に酸化物が分散していることから、デンドライトが生成しにくい。本発明は両者の材料の長所の相乗効果によって高エネルギー密度化とサイクルの長寿命化を達成できるものであり、カーボン単独でも、酸化物単独でも得られない。

【0010】さらに本発明では該酸化物が非晶質であることを特徴とする。酸化物の負極としての充電反応は、酸素のマトリックス中に存在するLi, Ge, Sn, Pb, Sb, Bi, B, Al, Si, In等の元素と無秩序に固溶あるいは合金化する形でリチウムが挿入する。そのため、リチウムの挿入した後の酸化物は非晶質化する。従って、用いる酸化物は非晶質でも良い。この非晶質酸化物の充電電位はカーボンの充電電位に比べて低い。ため、カーボンの外周に被覆することにより、カーボン中に取り込まれなかったリチウムをデンドライト析出させることなく非晶質の酸化物層内に取り込むことができる。

【0011】電解液としては、例えばアロピレンカーボネート、アロピレンカーボネート誘導体、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、ガンマーブチラクトン、ジメチルカーボネート、

ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、1, 2-ジメトキシエタン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルフォキシド、1, 3-ジオキサラン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキサラン、アセトニトリル、ニトロメタン、ギサンメチル、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、アロピオン酸エチル、リン酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキサラン誘導体、ジエチルエーテル、1, 3-プロパンサルトン、スルホラン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロフラン誘導体、ジオキサラン、1, 2-ジエトキシエタン、また、これらのハロゲン化物などからなる群より選ばれた少なくとも一つ以上の非水溶媒とリチウム塩、例えばLiClO₄, LiBF₄, LiPF₆, LiCF₃SO₃, LiCF₃CO₂, LiAsF₆, LiSbF₆, LiB₁₀Cl₁₀, LiAlCl₄, LiCl, LiBr, LiI, 低級脂肪族カルボン酸リチウム、クロロボランリチウム、四フェニルボウ酸リチウムなどからなる群より選ばれた少なくとも一つ以上の塩との混合溶液を用いることにより、本発明の負極活物質は良好な特性を示す。

【0012】正極活物質としてはリチウムを挿入、放出できるものであれば良いが、好ましくはリチウム含有遷移金属酸化物である。例えば、Li₂Mn₂O₄, Li₂CoO₂, Li₂NiO₂, Li₂MnO₂, Li₂MaNi(1-a)O₂ (MはCo, V, Mn, Fe, B, Mg, Al, Cu, Crのうち選ばれた1つ以上の元素、a=0.01-0.95)である。

【0013】本発明の可逆的に充放電が可能な電池の用途は、特に限定されないが、例えばノートパソコン、ペン入力パソコン、ポケットパソコン、ノート型ワープロ、ポケットワープロ、電子ブックプレーヤー、携帯電話、コードレスフォン子機、ページャー、ハンディターミナル、携帯コピー、電子手帳、電卓、液晶テレビ、電気シェーバー、電動工具、電子翻訳機、自動車電話、トランシーバー、音声入力機器、メモリーカード、バックアップ電源、テープレコーダー、ラジオ、ヘッドホンステレオ、携帯プリンター、ハンディークリーナー、ポータブルCD、ビデオムービー、ナビゲーションシステムなどの機器用の電源や、冷蔵庫、エアコン、テレビ、ステレオ、温水器、オーブン電子レンジ、食器洗器、洗濯機、乾燥器、ゲーム機器、照明機器、玩具、ロードコンディショナー、医療機器、自動車、電気自動車、ゴルフカート、電動カート、電力貯蔵システムなどの電源として使用することができる。また、民生用の他、軍用、宇宙用としても用いることができる。

【0014】本発明の電池を使用することにより、体積当たりのエネルギー密度を向上できる。これにより、システムのコンパクト化が図れる。また、デンドライトシヨートが起こりにくく、長寿命で安全性の高い電池が得られる。

(4)

特開平10-21913

【0015】

【発明の実施の形態】以下具体例をあげ、本発明をさらに詳しく説明するが、発明の主旨を越えない限り、本発明は実施例に限定されるものではない。

【0016】（実施例1）負極材料として人造黒鉛と、これに被覆する被覆材料として（1） SnSiO_3 （2） Al_2O_3 （3） SnO （4） SnO_2 （5） PbO （6） Sb_2O_3 （7） LiBiO_2 （8） GeO_2 （9） B_2O_3 （10） In_2O_3 とをそれぞれ重量比で1:1となるように秤量した。これを遊星ボールミルを用いて回転数250rpm、Ar雰囲気中で15時間回転させ、被覆材料を黒鉛表面に被覆させた。この粉末を93重量%、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを7重量%調製した合剤を用い、らいかい機で30分混練後、厚さ30ミクロンの銅箔の両面に塗布した。正極には LiCoO_2 粉末を使用し、これを87重量%、導電剤としてアセチレンブラックを6重量%、結着剤としてポリフッ化ビニリ

デンを7重量%調製した合剤を用い、らいかい機で30分混練後、厚さ20ミクロンのアルミ箔の両面に塗布した。正負両極はプレス機で圧延成型し、端子をスポット溶接した後150℃で5時間真空乾燥した。微多孔性ポリプロピレン製セパレータを介して正極と負極を積層し、これを渦巻状に捲回し、アルミ製の電池缶に挿入した。負極端子は電池缶に、正極端子は電池蓋に溶接した。電解液には1molの LiPF_6 を1リットルのエチレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合溶液に溶解したものを使用し、電池缶内に注液した。電池蓋をかして1400mAh容量の円筒型電池を作製した。電池は280mAで4.2Vまで充電後、280mAで2.7Vまで放電する定電流充放電を行い、サイクル寿命と体積エネルギー密度を評価した。結果を表1に示す。

【0017】

【表1】

表 1

	被 覆 材 料	体積エネルギー密度 (Wh/l)	サイクル寿命 (回)
実施例1	SnSiO_3	340	450
	Al_2O_3	320	480
	SnO	380	470
	SnO_2	360	460
	PbO	320	480
	Sb_2O_3	340	450
	LiBiO_2	370	480
	GeO_2	330	470
	B_2O_3	340	450
	In_2O_3	350	490
比較例1	なし	240	450
比較例2	SnO	340	120
比較例3	SnO	280	280

【0018】（比較例1）負極材料として人造黒鉛を93重量%、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを7重量%調製した合剤を用い、厚さ30ミクロンの銅箔の両面に塗布した。実施例1と同様にして電池を作製した。サイクル寿命と体積エネルギー密度の結果を表1に示す。実施例1と比較して体積エネルギー密度が低い。

【0019】（比較例2）負極材料として人造黒鉛を47重量%、 SnO を46重量%、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを7重量%調製した合剤を用い、らいかい機で30分混練後、厚さ30ミクロンの銅箔の両面に塗布した。実施例1と同様にして電池を作製した。サイクル寿命と体積エネルギー密度の結果を表1に示す。実施例1と比較して寿命が短く、解体後、負極表面にリチウムのデンドライ析出物を観察した。

（比較例3）負極材料として人造黒鉛と SnO を重量比

ミルを用いて実施例1と同じ条件で SnO を黒鉛表面に被覆させた。この粉末を93重量%、10重量%、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを7重量%調製した合剤を用い、らいかい機で30分混練後、厚さ30ミクロンの銅箔の両面に塗布した。実施例1と同様にして電池を作製した。サイクル寿命と体積エネルギー密度の結果を表1に示す。実施例1と比較して寿命が短く、解体後、負極表面にリチウムのデンドライ析出物を観察した。また、実施例1と比較して体積エネルギー密度も低い。

【0020】（実施例2）負極材料としてAgを担持した非晶質カーボンと、これに被覆する被覆材料として（1） SnSiO_3 （2） Al_2O_3 （3） SnO （4） SnO_2 （5） PbO （6） Sb_2O_3 （7） LiBiO_2 （8） GeO_2 （9） B_2O_3 （10） In_2O_3 とをそれぞれ重量比で1:1となるように秤量した。実施例1と同様にして合金表面に被覆させ、これを用いて電池を作

(5)

特開平10-21913

製した。サイクル寿命と体積エネルギー密度の結果を表
2に示す。

【0021】

【表2】

表 2

	被覆材料	体積エネルギー密度 (Wh/l)	サイクル寿命 (回)
実施例1	SnSiO ₃	380	480
	Al ₂ O ₃	390	400
	SnO	410	460
	SnO ₂	350	420
	PbO	360	470
	Sb ₂ O ₃	380	420
	LiBiO ₂	390	460
	GeO ₂	380	410
	B ₂ O ₃	360	450
	In ₂ O ₃	340	490

【0022】

向上できるので、電池のコンパクト化が図れる。

【発明の効果】本発明によれば、体積エネルギー密度が

フロントページの続き

(72)発明者 山内 修子
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株
式会社日立製作所日立研究所内
(72)発明者 堂園 利徳
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株
式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 村中 廉
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株
式会社日立製作所日立研究所内
(72)発明者 吉川 正則
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株
式会社日立製作所日立研究所内